

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-243954  
(43)Date of publication of application : 30.10.1991

(51)Int.Cl. G03G 9/087

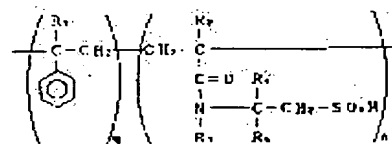
(21)Application number : 02-039627 (71)Applicant : FUJIKURA KASEI CO LTD  
(22)Date of filing : 22.02.1990 (72)Inventor : MIZOGUCHI MASATAKA  
YAMAMOTO HARUICHI

## (54) PRODUCTION OF TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce toner particles having a sharp particle size distribution as well as satisfactory electrostatic chargeability by dispersing a colorant in a polymerizable monomer in the presence of a copolymer contg. specified sulfonic acid groups and carrying out suspension polymn. in a suspending medium.

**CONSTITUTION:** A colorant is dispersed in a polymerizable monomer in the presence of a copolymer contg. sulfonic acid groups represented by formula 1 (where each of R1-R5 is H or methyl and the weight ratio of m:n is 98:2-80:20) and suspension polymn. is carried out in a suspending medium contg. an inorg. dispersant. A uniform toner having superior electrostatic chargeability, a sharp particle size distribution and superior resistance to moisture absorption can easily be produced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月30日

G 03 G 9/087

7144-2H G 03 G 9/08

3 2 1  
3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 静電荷像現像用トナーの製造方法

⑮ 特 願 平2-39627

⑯ 出 願 平2(1990)2月22日

⑰ 発 明 者 溝 口 正 孝 東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

⑱ 発 明 者 山 本 晴 一 東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

⑲ 出 願 人 藤倉化成株式会社 東京都板橋区蓮根3丁目25番3号

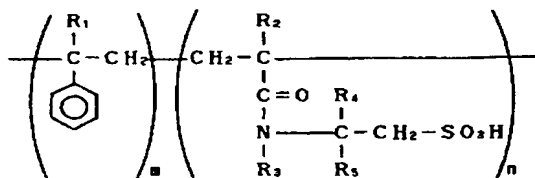
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

静電荷像現像用トナーの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

## (1) 下記式



〔式中、 $R_1 \sim R_5$ は水素原子またはメチル基であり、 $m:n$ の共重合比(重量%)が98:2~80:20である〕

で示されるスルホン酸基を含有する共重合体の存在下、重合性単量体に着色剤を分散し、次いで無機質系分散剤を含有する懸濁媒体中で懸濁重合することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

(2) 前記スルホン酸基含有共重合体が、重量平均分子量2,000~15,000の範囲である請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製

造方法。

(3) 前記スルホン酸基含有共重合体が、前記重合性単量体100重量部当たり0.1~10重量部の範囲の使用量である請求項1及び2に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において、光導電性感光体表面に形成された静電荷像を現像するために用いられるトナーの製造方法に関する。

## 〔従来の技術〕

従来、静電荷像を現像する際に用いられるトナーの製造方法としては、結着剤樹脂、着色剤、電荷制御剤、場合によっては磁性粉体及びその他の添加剤を予備混合した後、熔融混練、粉碎、分級の各工程を経て、所望の粒子径範囲のトナーとして取り出すのが一般的である。

しかるに、この方法においては、予備混合、熔融混練、粉碎、分級等の多くの工程及びそのための設備を必要とするので、トナーの製造コストを上昇させる他収率が低いといった問題点があり、

また、着色剤、電荷制御剤、場合によって加えられる磁性粉体及びその他添加剤（以下、「トナー特性付与剤」と称する）等の成分が、結着剤樹脂に対して良好な相溶性を示さないため、溶融混練工程で十分に均一混合させることが難しく、トナーの帯電特性に悪影響を及ぼすといった問題点がある。さらにまた、得られるトナー粒子は粉砕法によるため、その形状は不定形でトナーの流動性を低下させ、複写機内で摩擦帯電を行う際の摩擦により過粉砕され易く、その結果生じる微細粉が複写画像にカブリ現象を発生させるという問題点もある。

上記従来法における問題点を改善するための方法として、結着剤樹脂を構成する重合性単量体中にトナー特性付与剤を分散含有せしめ、これを懸濁重合法、乳化重合法などで重合して、直接静電荷像現像用トナーを製造する方法が提案されており、例えば、特開昭64-50060号公報には、電荷制御剤をトナー粒子中に均一分散させる方法として、該電荷制御剤を湿式粉砕によって微細化し、これを結着剤樹脂の構成成分である重合性単量体中に分散させ、次いで懸濁重合をおこなって

が発生してポリマー粒子中に均一に包含させることが難しく、その結果トナー粒子相互間における電荷制御剤の含有量、分布状態等に不均一が生じてトナーの帯電特性にバラツキを生じさせるという問題点がある。

また、特公昭63-45101号公報の方法においては、分散剤を除去するための後処理工程が必要となるばかりでなく、この後処理工程によって正リン酸塩の除去は可能であるが、アニオン性界面活性剤がトナー粒子表面に吸着しており、洗浄工程によってもこれを完全に除去するのが難しく、トナーの耐吸湿特性を低下させるという問題点がある他、界面活性剤の使用によって所望粒径以外の微細粒子が生成し易く、この微細粒子がトナー特性に悪影響をおよぼすことがあるので、場合によっては分級工程が必要となる等の問題点がある。

さらにまた、上記以外の通常の懸濁重合法においても、水溶性高分子化合物を懸濁安定剤として使用するのが一般的であるので、この場合にも上記同様、該懸濁安定剤がポリマー粒子中ないしは粒子表面に残留してトナーの耐吸湿特性に悪影響

直接トナー粒子を製造する方法が開示され、また、特公昭63-45101号公報には、着色剤を分散せしめた重合性単量体を、正リン酸塩よりなる分散剤とアニオン性界面活性剤を含有する水系分散液中で懸濁重合し、得られたトナー粒子を希酸処理して該トナー粒子の耐吸湿特性を低下させる分散剤を除去する方法が開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記特開昭64-50060号公報および特公昭63-45101号公報に開示された方法は、いずれも懸濁重合法によって直接静電荷像現像用トナーを製造することからなっているため、得られるトナー粒子は球状で流動性に優れ、製造コストも低いといった利点があるが、なお改善を要する問題点もいくつか包含されている。

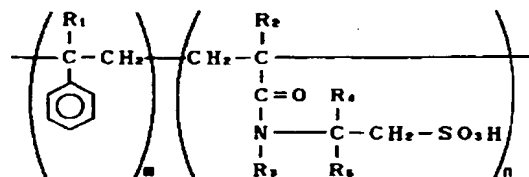
例えば、特開昭64-50060号公報に開示されている方法においては、電荷制御剤としてアゾ系染料を微細化して用いているので、該電荷制御剤をトナー粒子中により均一分散させることができるが、基本的には電荷制御剤と結着剤樹脂を構成する重合性単量体とは必ずしも良好な相溶性を示すものではないため、懸濁重合の際に凝集等

をおよぼし、また、微細粒子の発生も多く、粒子径の揃ったポリマー粒子を得るのが難しいという問題点も指摘されている。

本発明は、上記従来の懸濁重合法における種々の問題点を解消すべく検討を行った結果、特定の構造をもった共重合体を用いることによって、得られるトナーに良好な帯電特性を付与し得ると同時に、粒径分布のシャープなトナー粒子を安定な懸濁重合系で容易に製造し得ることを見出して本発明を完成せしめたものである。

〔問題を解決するための手段〕

本発明によって提供される静電荷像現像用トナーの製造方法は、下記式



〔式中、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子またはメチル基であり、 $m:n$ の共重合比(重量%)が98:2～80:20である〕

で示されるスルホン酸基を含有する共重合体の存

在下、重合性単量体に着色剤を分散し、次いで無機質系分散剤を含有する懸濁媒体中で懸濁重合することを特徴とするものである。

以下、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法についてさらに具体的に説明する。

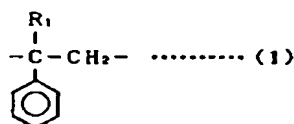
#### (A) 重合性単量体:

本発明方法において用いられる重合性単量体は、重合によってトナーの結着剤樹脂を構成する成分であり、その具体例としては、スチレン、*o*, *m*, *p*-スチレン等のスチレン類及びその誘導体類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチル等のアクリル酸エステル類等であり、これら重合性単量体はそれぞれ単独でまたは2種もしくはそれ以上組合わせて使用することができる。

また、これら重合性単量体には、架橋剤と称する他の単量体単位を少割合（好ましくは重合性単量体中3重量%以下）で混合して用いることもできる。用いることのできる他の単量体単位として

で示される重合体であり、該共重合体(B)は、上記重合性単量体から構成される結着樹脂にきわめて良好に相溶するので、得られるトナーに良好な帯電特性（負帯電特性）を付与することができ、また、該共重合体(B)は懸濁重合を行う際の重合系の安定化にも寄与し、凝集物のほとんど無い粒径分布のシャープなトナーを容易に製造することができるという作用を有し、さらにまた、該共重合体は着色剤および必要に応じて加えられる磁性粉体もしくはその他添加剤を重合性単量体中に均一分散せしめる際の分散剤としての作用も有している。以上記従来の懸濁重合法におけるがごとき水溶性高分子もしくは界面活性剤を使用する必要がなく、耐吸湿特性に優れたトナーを容易に製造することができる。

上記式で示される共重合体(B)は、下記式(1)

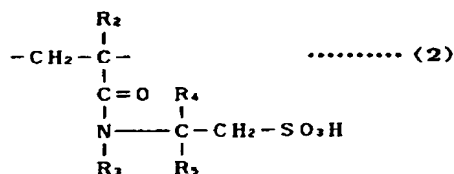
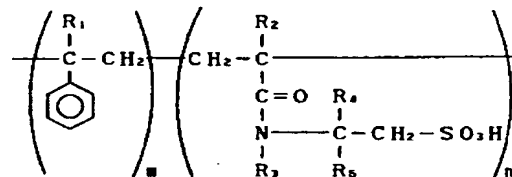


【式中、 $R_1$ は水素原子またはメチル基である】  
で示される単位と、下記式(2)

は、共重合性不飽和基を1分子中に2個又はそれ以上有する化合物、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート等のアルキレンまたはジ-もしくはポリ-アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートのような多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類；ジビニルベンゼン等が挙げられ、これら単量体を用いることにより、結着剤樹脂中に部分的に三次元架橋構造を形成させて、得られるトナーの高温オフセット性、熱溶融特性等のトナー特性を改善することができる。

#### (B) スルホン酸基含有共重合体:

本発明方法において用いることのできるスルホン酸基含有共重合体（以下、「共重合体(B)」と称する）は、下記式



【式中、 $R_2 \sim R_5$ は水素原子またはメチル基である】

で示される単位の共重合体であり、式(1)の単位的具体例としては、スチレンまたはノ及び $\alpha$ -メチルスチレン等であり、上記式(2)の単位で表されるスルホン酸基含有モノマーの具体例としては、tert-ブチル(メタ)アクリルアミドスルホン酸、N-メチル-tert-ブチル(メタ)アクリルアミドスルホン酸等である。

上記共重合体(B)において、上記(1)式で示される単位は、該共重合体(B)をトナー粒子中に良好に相溶させるための成分として好適で、該単位の共重合比(m)が98重量%より多くなると良好な相溶性が得られるが、トナー粒子として必要な帯電特性を得るために重合性単量体(結着樹脂)に混合する量を多くしなければならず、定着性に悪影響を及ぼし、また、共重合比が80重量%より

少なくなると望ましい帯電量が得られず、トナー粒子自体の耐湿性も悪化するので好ましくない。従って、本発明において好ましい $m:n$ の共重合比(重量%)は95:5~87:13の範囲である。

また、上記共重合体(B)において、上記式(1)の単位の一部、例えば20重量%を超えない範囲で(メタ)アクリル酸アルキルエステル類を共重合成分とすることは、重合性単量体との相溶性を改善する上で有効であり、本発明の趣旨に反するものではないが、透明性及び帯電特性値が低下する傾向があるので10重量%以内とするのが好ましい。

該共重合体(B)を製造する際の重合法としては、公知の溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法等いずれの方法を用いることも可能であり、特に限定するものではないが、メタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコールを含む有機溶剤中で、上記式(1)の単位と上記式(2)のスルホン酸基含有モノマーを共重合させる溶液重合法を採用するのが特に好ましい。また、重合に際して用いることのできる重合開始剤としては、過酸化物系開始剤またはアゾ系開始剤等であるが、そ

の分解物がカルボキシル基を有し、得られるトナー粒子の負帯電特性にプラスの効果を与える過酸化物系開始剤を用いるのが好ましく、該開始剤は重合性単量体に対し0.5~5.0重量%の範囲で用いるのが好ましい。

本発明において用いられる共重合体(B)の重量平均分子量(以下、「 $M_w$ 」と称する)は、2,000~15,000であるのが好ましく、 $M_w$ が2,000より小さくなると耐環境性に劣り、高湿度環境下での帯電性の低下が大きく、また定着時にオフセット現象を生じ易くなる。 $M_w$ が15,000より大きくなると重合性単量体中への均一な分散が得られないため、カブリ、感光体汚染が認められるようになる。本発明において特に好ましい共重合体(B)の $M_w$ は3,000~8,000である。

本発明において共重合体(B)は、重合性単量体100重量部に対し0.1~10重量部の範囲で混合して用いるのが好ましく、混合量が0.1重量部より少ないと、必要とする帯電量が得られないと同時に、トナー粒子間に帯電量のバラツキが生じ、定着画像が不鮮明となり易く、また、感光

体汚れが激しくなる等の欠点が生じ易い。反対に混合量が10重量部より多くなると、耐環境性の低下、相溶性の低下、オフセット現象の発生、感光体汚れ等の欠点が生じ易くなる。

#### (C) 着色剤:

本発明方法において用いられる着色剤は特に制限されるものではなく、広い範囲から選ぶことができる。例えば、カーボンブラック、表面処理を施したグラフト化カーボンブラック、カルコオイルブルー(C.I.No. azoec Blue 3)、デュボンオイルレッド(C.I.No. 26105)、マラカイトグリーンオキサレート(C.I.No. 42000)、キノリンイエロー(C.I.No. 47005)、ローズベンガル(C.I.No. 45435)、ニグロシン染料(C.I.No. 504158)、フタロシアニンブルー(C.I.No. 74160)、ウルトラマリンプール(C.I.No. 77103)、ランブラック(C.I.No. 77266)等及びこれらの混合物を挙げることができる。これら着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに必要な割合で配合され、通常、重合性単量体100重量部当り1~20重量部程度、好ましくは2~7重量部の範囲内で使用される。

#### 懸濁重合:

本発明の方法は、上述の重合性単量体、共重合体(B)、着色剤、および、適宜の重合開始剤の所望量を、ホモミキサーもしくはホモジナイザー等の高速攪拌装置(10,000rpm程度)にて充分に混合分散せしめ、かくして得られた混合分散体を、難水溶性無機質微粉体を分散剤として含有する水系分散液中に攪拌下に懸濁せしめ、常法にしたがって懸濁重合することからなるものであり、重合反応終了後に適宜の後処理、例えば、生成した重合体粒子を含む系にプレステッド酸を加え、難水溶性の無機質分散剤を除去した後、ろ過、デカンテーション、遠心分離等の適宜な方法で重合体粒子を回収し、乾燥することによりトナーとすることができる。

上記懸濁重合に際して用いることのできる重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス-(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ系重合開始剤; ベンゾイルパーオキシ

イド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤が挙げられ、これら重合開始剤はそれぞれ単独で用いることもできるが、得られるトナーに所望の特性を付与するために2種類またはそれ以上の重合開始剤を混合して用いることもできる。

また、懸濁重合をおこなう際に分散剤として用いることのできる水溶性無機質粉体としては、第3リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト等を挙げることができる。なお、これら無機質粉体は一次粒子径が1 $\mu$ m以下のものを用いるのが好ましく、このような微小粒子径の無機質粉体を得るには、これら無機質粉体を含有する水分散液を硝酸で処理して可溶化した後、高速攪拌下に水分散液のpHを調整し、微小粒子として再析出させることによって得られ、このような微小粒子を含む水分散液は、そのまま懸濁重合の際の分散媒体として使用できる。

なお、本発明においては、上記に述べた重合性単量体、共重合体(B)、着色剤以外に得られるトナーの特性改善の目的で、電子写真業界で慣用さ

1 $\mu$ mの範囲内の微粉末の形でトナー粒子中に均一に分散され、その配合量は重合性単量体100重量部当たり一般に20~70重量部、好ましくは40~70重量部である。

以上のようにして得られたトナーは、該トナー粒子表面から懸濁媒体中の分散剤が完全に除去されており、従って、トナー粒子表面はもちろんその粒子の内部にも親水化の原因となる成分が存在していないので、電子写真特性の優れたトナーを得ることができる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明する。なお実施例中の各成分の共重合比ないし混合比は特に断りのない限り重量部で示す。

#### 共重合体(B)の合成

##### 合成例-1

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した2 $\ell$ 反応容器にメタノール300g、トルエン100g、スチレン570g、tert-ジメチルアクリルアミドスルホン酸30g、ラウロイルパーオキサイド12gを仕込み、攪拌、窒素導入下、65℃で10時間溶液重合し、内容物をフラ

れている種々の添加剤を必要に応じて適宜加えることができる。例えば、耐オフセット性をさらに向上させる目的で、場合により離型性を具有する物質、例えば高級脂肪酸類又は高級脂肪酸の金属塩類、天然もしくは合成のワックス類、高級脂肪酸エステル類もしくはその部分ケン化物類、アルキレンビス脂肪酸アミド類、フッ素樹脂、シリコン樹脂等を配合することもできる。その配合量は重合性単量体100重量部当たり一般に1~10重量部の範囲内とすることができ、また、一成分系トナーの場合には、上記重合性単量体を始めとする各成分と共に、磁性体粉末を用いることができる。用い得る磁性体粉末としては、例えばフェライト、マグネタイトを初めとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す金属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫などのマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、または、二酸化クロム等をあげることができる。これらの磁性体は平均粒子径が0.1~

スコから取り出し、減圧乾燥後ジェットミルにて粉砕し、Mw=3,000の重合体(B)を製造した。

##### 合成例-2~5

スチレンとtert-ブチルアクリルアミドスルホン酸を下記表-1の組成とした他は、上記合成例-1と同様にして種々の共重合体(B)を製造した。得られた共重合体(B)のMwを併せて表-1に示した。

表 - 1

合成例	共重合体(B)の組成(%)			共重合体(B)のMw
	St	T-BAS	開始剤	
2	90	10	1.0	8200
3	90	10	0.3	16000
4	99	1	3.5	5200
5	75	25	2.5	4800

(\*)共重合体(B)の組成の欄中

St: スチレン

T-BAS: tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸

開始剤: ラウロイルパーオキサイド

#### 実施例-1

下記処方にしたがい、各成分をアトライターを用いて混合して重合性単量体混合物を調製した。

スチレン	80
アクリル酸ブチル	20
2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチル バレロニトリル)	3
合成例-1の共重合体(B)	0.5
パラフィン155°F (日本精糖社 製)	4
架橋剤 (ジエチレングリコールジメ タクリレート)	1
カーボンブラック (三菱化成社製、 MA-7)	5

別に、イオン交換水1kg中に第3リン酸カルシウム20gを加え、ホモミキサーを用いて1000rpmで10分間撹拌して分散媒体を準備した。

上記の分散媒体中に、上記処方の重合性単量体混合物を加え、ディスパー型分散機を用い3500rpmの撹拌下、60℃で5時間懸濁重合して

下で一定時間(10、60、180分間)摩擦帯電させた後、東芝ケミカル社製フローオフ粉体帯電量測定装置を用いて各摩擦帯電時間毎の帯電量( $\mu\text{c/g}$ )を測定し、帯電量の変動によって帯電安定性を評価する。

#### (4) 高湿度特性(帯電量残存率):

上記(3)の帯電性試験における180分間摩擦帯電後のトナー粒子(この時の帯電量を $C_0$ とする)を、35℃×85%RHの高湿度雰囲気下に14時間放置した後、前記同様に帯電量( $\mu\text{c/g}$ )を測定(この時の帯電量を $C_1$ とする)し、次式によって帯電量残存率を算出する。

$$\text{帯電量残存率}(\%) = \frac{C_1}{C_0} \times 100$$

#### 実施例-2

下記処方にしたがい、上記実施例-1と同様にして重合性単量体混合物を調製した。

スチレン	80
アクリル酸-2-エチルヘキシル	20
2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチル バレロニトリル)	2

単量体混合物の重合を完了させ、重合反応終了後の反応生成物を冷却し、

脱水→硝酸で洗滌→水洗→脱水→乾燥の各工程を経てトナーを製造した。

以上のようにして得られたトナーについて下記の方法で評価し、その結果を後記表-2に示した。

#### 評価方法

##### (1) 懸濁重合性:

重合時の安定性を評価するため、重合時の発泡、粒子の凝集状態、トナー粒子中のカーボンブラックの分散状態、洗滌、脱水、乾燥工程での処理のし易さ等を総合的に評価する。

##### (2) 粒度分布:

コールターカウンター(コールター社製)を用いてトナー粒子の平均粒子径及び分散度を測定する。なお分散度は次式によって算出する。

$$\text{分散度}(\%) = \frac{\text{標準偏差値}}{\text{平均粒径}(\mu\text{m})} \times 100$$

##### (3) 帯電性安定性:

トナー粒子と球状酸化鉄とを3:97の重量比で混合し、20℃×65%RHの雰囲気

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	1
合成例-2の共重合体(B)	2
低分子量ポリプロピレン(三洋化成 工業社製、ビスコール660P)	3
カヤセツレッド130(日本化薬 社製)	2

上記の重合性単量体混合物を、実施例-1と同様にして準備した分散媒に加え、3000rpmの撹拌下、70℃で5時間懸濁重合し、得られた反応生成物を同様の工程で処理してトナーを製造し、同様に評価し、その結果を後記表-2に示す。

#### 実施例-3

下記処方にしたがい、上記実施例-1と同様にして重合性単量体混合物を調製した。

スチレン	80
アクリル酸ブチル	20
2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチル バレロニトリル)	2
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	1
合成例-3の共重合体(B)	3
低分子量ポリプロピレン(三洋化成	

工業社製、ビスコール660P)	3
1,3-ブチレングリコールジメタク リレート(架橋剤)	1
カーボンブラック(三菱化成社製、 #40)	5

上記の重合性単量体混合物を、実施例-1と同様にしてトナーを製造し、同様に評価した。評価結果を後記表-2に示す。

#### 実施例-4、5

実施例-1の重合性単量体混合物の処方において、合成例-1の共重合体(B)に代えて、合成例-4の共重合体(B)および合成例-5の共重合体(B)をそれぞれ用いた他は、実施例-1と同様に懸濁重合してトナーを製造し、得られたトナーについて同様に評価し、評価結果を後記表-2に示した。

なお、本実施例においては、合成例-4の共重合体(B)を用いたものを実施例-4、合成例-5の共重合体(B)を用いたものを実施例-5とした。  
実施例-6

実施例-1の重合性単量体混合物の処方において、合成例-1の共重合体(B)の配合量を13部

ウム20g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5gを加え、ホモミキサーを用いて10,000rpmで10分間攪拌して分散媒を準備し、この分散媒中に上記処方の重合性単量体混合物を加え、実施例-1と同様にディスパー型分散機を用い懸濁重合をおこないトナーを製造し、そして評価した。評価結果を後記表-2に示した。  
比較例-2

下記処方にしたがい、各成分をアトライターで混合して重合性単量体混合物を調整した。

スチレン	80
アクリル酸-2-エチルヘキシル	20
2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチル バレロニトリル)	2
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	1
合成例-2の共重合体(B)	2
低分子量ポリプロピレン(三洋化成 工業社製、ビスコール660P)	3
カヤセツレッド130(日本化薬 社製)	3

別に、イオン交換水1kg中にポリビニルアルコール(日本合成社製、ゴーセノールGH-23)

とした以外は同様に懸濁重合してトナーを製造した。得られたトナーについて同様に評価し、その結果を後記表-2に示した。

なお、本実施例の懸濁重合においては、乳化物が僅かに副生すると同時にカーボンブラックを含まない微細粒子も極少量発生したが、トナー粒子の帯電特性は比較的良好なものであった。

#### 比較例-1

下記処方にしたがい、各成分をアトライターで混合して重合性単量体混合物を調整した。

スチレン	80
アクリル酸ブチル	20
2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチル バレロニトリル)	3
ボントロン(オリエント化学社製)	3
パラフィン155-F(日本精塩社 製)	4
ジエチレングリコールジメタクリレ ート(架橋剤)	1
カーボンブラック(三菱化成社製、 MA-7)	5

別に、イオン交換水1kg中に第3リン酸カルシ

3gを溶解し、これに上記処方の重合性単量体混合物を加え、3,500rpmの攪拌下、70℃で5時間懸濁重合をおこなってトナーを製造し、実施例-1同様に評価した。評価結果を後記表-2に示した。

(以下余白)



表 2

評価項目 例 No	懸濁重合性	粒 度 分 布		帯電安定性 ( $\mu\text{C/g}$ )			高湿度特性 残存率(%)
		粒子径 $\mu$	分散度%	10分値	60分値	180分値	
実施例-1	良 好	8.9	18.6	-8.5	-9.2	-9.5	97.0
実施例-2	良 好	9.2	23.3	-35.3	-42.5	-41.0	95.0
実施例-3	良 好	9.6	25.0	-43.2	-50.6	-56.5	90.0
実施例-4	分散系やや不安定	12.5	24.2	-5.4	-6.2	-8.6	95.0
実施例-5	分散系やや不安定	11.8	23.8	-6.8	-7.2	-7.3	90.0
実施例-6	乳化物を僅か含む	10.5	25.3	-10.5	-13.0	-12.3	90.0
比較例-1	分散系不安定	13.9	30.3	-1.8	-4.5	-3.2	90.0
比較例-2	乳化物を含む	8.2	28.5	-12.5	-12.6	-13.8	70.0

## 〔発明の効果〕

本発明によって提供される静電荷اء現像用トナーの製造方法は、上記特定のスルホン酸基含有共重合体を用いることを最大の特徴としており、該共重合体の特異な作用によって、帯電特性に優れると共にバラツキが無く、かつ、粒子径分布のシャープなトナーを容易に製造することができ、また、界面活性剤を用いる必要が無いので耐吸湿性に優れたトナーが得られる等、トナーの製造方法としてきわめて優れたものである。

特許出願人 藤倉化成株式会社